

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 128.922

N° 1.552.150

Classification internationale :

C 10 m

Nouvelles compositions lubrifiantes contenant des copolymères éthylène-propylène huileux. (Invention : Robert DUPAS et Marcel OSTYN.)

Société dite : ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 20 novembre 1967, à 16^h 41^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 25 novembre 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 1 du 3 janvier 1969.)

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)



La présente invention concerne des compositions constituées d'une part avec des copolymères éthylène-propylène huileux et d'autre part avec des huiles minérales et/ou des huiles synthétiques type ester. Ces compositions présentent des qualités remarquables en ce qui concerne la viscosité, en particulier l'indice de viscosité, le point d'écoulement, la stabilité au cisaillement, à l'oxydation, à la chaleur, etc. Elles permettent d'obtenir des huiles multigrades s'élevant jusqu'au grade SAE 10-W-50.

On sait que, pour obtenir des huiles lubrifiantes multigrades à haut indice de viscosité et à bas point d'écoulement, on peut utiliser trois méthodes principales :

La première consiste à pousser le raffinage des huiles minérales; mais dans ce cas on ne peut atteindre des huiles à haut indice de viscosité que si la viscosité reste faible; on peut obtenir ainsi le grade SAE 5-W-20, mais si on passe au grade SAE 30, on est limité aux huiles SAE 20-W-30.

Suivant la deuxième méthode, on a recours aux huiles synthétiques; mais suivant les techniques actuelles, avec les huiles obtenues à partir d'oléfines, il n'est pas possible d'atteindre les grades 10-W-40 ou 10-W-50 et avec les huiles type ester on est limité aux 5-W-20 et 10-W-20.

Enfin, on peut chercher à utiliser des additifs améliorant l'indice de viscosité et le point d'écoulement des huiles de base minérales ou synthétiques.

Les additifs actuellement utilisés pour cela sont, de façon générale, des polymères ou copolymères à haut poids moléculaire. Ils ne donnent pas pleinement satisfaction parce qu'ils résistent mal soit à l'oxydation, soit aux forces de cisaillement, en particulier à celles qui apparaissent dans les systèmes de transmission à engrenages ou dans les pompes à piston pour

circuits hydrauliques. Or l'évolution technique dans ces domaines se traduit par des contraintes mécaniques de plus en plus sévères. En fait, on se trouve actuellement en présence de deux sortes d'additifs améliorant l'indice de viscosité : d'une part, ceux qui sont du type polyisobutylène dont la résistance au cisaillement est acceptable car ils donnent au « sonic breakdown test » des chutes de viscosité de l'ordre de 24 % pour une solution à 10 % dans une huile de base minérale, mais ils se dégradent par oxydation, et, d'autre part, ceux qui, étant du type polyméthacrylate, fumarate, etc., sont plus stables à l'oxydation, mais ne résistent pas au cisaillement, la chute de viscosité au « sonic breakdown test » étant de l'ordre de 50 %.

En outre, les additifs actuels améliorant l'indice de viscosité, viscosifient fortement les huiles à basse température, de sorte qu'il existe un écart considérable à $-17,8^{\circ}\text{C}$ entre la viscosité mesurée et la viscosité extrapolée au moyen de la charte ASTM viscosité-température.

On sait que l'on peut préparer des huiles par copolymérisation de l'éthylène et du propylène dont le rapport molaire est compris entre 6/4 et 3/7 en présence de catalyseurs constitués par des composés organométalliques, en particulier par le tétrachlorure de titane et un trialkyl aluminium, le rapport molaire $\text{TiCl}_4/\text{R}_3\text{Al}$ étant compris entre 1 et 10; ce catalyseur est préparé ou non *in situ*, dans un solvant constitué par un hydrocarbure saturé et/ou un hydrocarbure aromatique et en quantité telle que le rapport pondéral

_____ soit compris entre
solvant polymère total dissous

10/7 et 1/3; la copolymérisation s'effectue en atmosphère inerte, sous pression atmosphérique ou plus élevée, à une température comprise entre -40°C et $+80^{\circ}\text{C}$, et de préférence -10°C et $+20^{\circ}\text{C}$. Après décomposition et éli-

mination du complexe catalytique, le polymère est filtré et le solvant évaporé. On procède à une hydrogénation sur nickel dans les conditions classiques.

Une distillation sous vide (pression inférieure à 1 mm d'Hg) permet de recueillir entre autres la fraction distillant au-dessus de 450 °C (température d'ébullition ramenée à la normale). La masse moléculaire moyenne de la fraction distillant au-dessus de 450 °C ainsi obtenue est de l'ordre de 1 000 à 3 000.

La demanderesse a découvert que ces produits ajoutés aux huiles minérales et/ou aux huiles synthétiques du type ester permettent de préparer d'excellentes compositions remarquables, entre autres propriétés, par leurs qualités de viscosité, leurs points d'écoulement, leur résistance à l'oxydation et à la chaleur, leur stabilité totale au cisaillement, etc.

Ces compositions peuvent contenir de 1 à 70 % en poids de copolymère éthylène - propylène huileux.

Comme huiles synthétiques du type ester, on prendra de préférence l'adipate ou le sébacate ou l'azélate de di - 2 - éthyl - hexyle ou de di-décyle ou de di-nonyl, ainsi que les esters de pentaérythritol.

Les exemples suivants donnés à titre illustratif et nullement limitatif feront mieux saisir l'importance et l'intérêt de l'invention.

Exemple 1. — 1. On a pris une huile de base minérale A et la fraction lourde d'un copolymère éthylène - propylène telle que définie ci-dessus. Elles présentaient les caractéristiques suivantes :

	Huile A	Copolymère
Viscosité à 37,8 °C, cSt	31,66	2 727
Viscosité à 98,9 °C, cSt	5,38	158
Indice de viscosité	105	119
Point d'écoulement, °C	— 9	— 9
Point d'éclair vase ouvert, °C..	204	306

2. On a préparé les compositions :

C₁ : 97 % d'huile A et 3 % de copolymère

C₂ : 75 % d'huile A et 25 % de copolymère.

C₃ : 60 % d'huile A et 40 % de copolymère.

	C ₁	C ₂	C ₃
Viscosité à 37,8 °C, cSt	37,50	114,4	235
Viscosité à 98,9 °C, cSt	6,11	14,33	25,89
Indice de viscosité ..	119	126	126
Point d'écoulement, °C ..	— 12	— 12	— 15
Point d'éclair vase ouvert, °C	228	228	235

Elles permettent de tracer la courbe des viscosités η 37,8 °C et η 98,9 °C ainsi que des indices de viscosité (I.V.) en fonction du pourcentage de copolymère; ces courbes (fig. 1) montrent que l'amélioration de l'indice de viscosité s'obtient très vite, et il est sensiblement constant à partir de 10 % de copolymère; l'effet viscosifiant est plus progressif. La courbe (1) est celle de la viscosité η 37,8 °C en fonction du pourcentage de copolymère.

La courbe (2) est celle de la viscosité η 98,9 °C en fonction du pourcentage de copolymère, la courbe (3) est celle de I.V. en fonction du copolymère.

3. On a soumis la composition C₂ qui représente une huile moteur SAE 20-W-40 à des essais permettant d'apprécier la stabilité au cisaillement.

a. Stabilité déterminée par l'essai appelé « Sonic breakdown test ».

Celui-ci consiste à soumettre l'huile à des forces de cisaillement créées par un oscillateur à 10 kHz sous 200 watts à 98,9 °C pendant un temps déterminé :

Le résultat est exprimé par :

$$\frac{\eta_0 - \eta_1}{\eta_0} \times 100$$

η_0 étant la viscosité à 98,9 °C avant essai;

η_1 étant la viscosité à 98,9 °C après essai.

A titre comparatif, on a étudié le comportement de la même huile A avec un additif du commerce (add.) constitué par un polyméthacrylate à haut poids moléculaire, la quantité d'additif ajoutée, représentant 5,6 % en poids de l'huile, était celle qui permettait d'obtenir des viscosités et un indice de viscosité comparables à ceux de la composition C₂.

On a obtenu les résultats suivants :

	C ₂		Huile A + add.	
Durée du test, mn ..	25	60	25	60
Chute de viscosité, %	0,04	0,44	15	22

b. Stabilité au cisaillement mécanique.

Elle est appréciée en soumettant, soit la composition C₂, soit l'huile avec additif du commerce, à 50 heures de travail dans un injecteur Diesel, le produit étant porté à 70 °C. On détermine la chute relative de viscosité, définie comme la différence entre les viscosités mesurées à 98,9 °C (210 °F) du produit initial et du produit à la fin de l'essai, rapportée à la viscosité mesurée à 98,9 °C du produit initial. Cette chute est nulle avec la composition C₂ et égale à 25 % avec le second produit.

c. Stabilité dans un essai avec une voiture « Peugeot 204 » :

Cet essai consiste à soumettre l'huile au cisaillement mécanique rencontré dans les engrenages de la boîte de vitesse et du différentiel d'une voiture « Peugeot 204 », type XK. Le moteur est monté sur banc et l'essai dure 50 heures.

A titre comparatif, on a également utilisé l'huile A avec 5,6 % de l'additif indiqué précédemment.

Les courbes des figures 2. et 3 indiquent, en fonction de la durée de marche, en heures, pour la composition C₂ et pour l'huile A avec l'additif du commerce, d'une part les variations d'indice de viscosité (I.V.), et d'autre part les variations

$$\text{de } \frac{\Delta\eta}{\eta_0} :$$

$$\frac{\Delta\eta}{\eta_0} = \frac{\text{viscosité au temps } t - \text{viscosité au temps initial}}{\text{viscosité au temps initial}}$$

les viscosités étant mesurées à 98,9 °C.

Exemple 2. — 1. Avec le copolymère indiqué à l'exemple 1 et avec une huile de base B, on a préparé les huiles suivantes :

B₁ contenant 15 % de copolymère;

B₂ contenant 32 % de copolymère;
B₃ contenant 40 % de copolymère,
en poids par rapport à l'huile de base B.
On a obtenu les résultats suivants :

	B	B ₁	B ₂	B ₃
Viscosité à 37,8 °C, cSt	8,25	18,84	50,81	74,75
Viscosité à 98,9 °C, cSt	2,06	4,2	8,5	11,2
Indice de viscosité	29	149	137	133
Point d'écoulement, °C	-42	-57	-54	-51
Point d'éclair vase ouvert, °C	142	156	158	160

Les courbes tracées (fig. 4) en fonction des pourcentages de copolymère font apparaître l'amélioration très rapide de l'indice de viscosité, l'effet viscosifiant étant plus progressif.

La courbe (4) est celle de la viscosité η 37,8 °C en fonction du % de copolymère.

La courbe (5) est celle de la viscosité η 98,9 °C et la courbe (6) celle de l'I.V. en fonction du % de copolymère.

Exemple 3. — Pour apprécier la stabilité à l'oxydation et à la chaleur du copolymère correspondant à l'invention, on a pris un produit de masse moléculaire moyenne 1500 et on l'a soumis à l'analyse thermique différentielle, sous atmosphère d'azote et sous atmosphère oxydante. A titre de comparaison, on a soumis à la même épreuve un additif commercial constitué par un polyisobutylène de masse moléculaire moyenne 1000.

Les mesures ont été faites avec un appareil du commerce, avec un régime de chauffe linéaire de 1 °C par minute, et une huile de silicone comme substance de référence.

La stabilité thermique est caractérisée par la température à partir de laquelle le produit placé sous atmosphère d'azote donne un effet thermique. Celui-ci se manifeste avec le polyisobutylène à partir de 285 °C alors qu'avec le copolymère correspondant à l'invention, il n'apparaît qu'à 345 °C, soit un gain de stabilité thermique de 60 °C.

Sous atmosphère oxydante, pour les deux produits comparés, la stabilité à l'oxydation

s'élève respectivement jusqu'à 135 et 315 °C, soit un gain de 180 °C en faveur du copolymère correspondant à l'invention.

Exemple 4. — On a effectué la comparaison des viscosités à basse température —17,8 °C (0 °F) entre une huile du commerce contenant un additif du type polyisobutylène (H 1) et l'huile minérale A définie à l'exemple 1 contenant du copolymère selon l'invention (H 2).

Ces deux huiles avaient pratiquement les mêmes viscosités à 98,9 °C et à 37,8 °C. On a déterminé les viscosités à —17,8 °C par mesure, selon la méthode ASTM D 445-53T appendix 4, et par extrapolation; on a obtenu les résultats suivants :

Viscosité à	98,9 °C	37,8 °C	— 17,8 °C	
			Mesurée	Extrapolée
H 1	16,29	121,90	30 570	5 300
H 2	16,20	129,0	11 510	6 500

La viscosité effective de l'huile H 1 à —17,8 °C, très différente de celle que donne l'extrapolation, est le triple de la viscosité de l'huile H 2.

Exemple 5. — On a pris une huile synthétique constituée par de l'adipate de bis - 2 - éthyl - hexyl; on lui a ajouté le copolymère indiqué à l'exemple 1, suivant des proportions variables.

On a obtenu les résultats suivants :

Poids d'huile, %	66,9	56,7	100
Poids de copolymère, % ..	33,1	43,3	0
Viscosité à — 17,8 °C extrapolée, cSt	1 550	2 200	—
Viscosité à 37,8 °C, cSt	64,18	86,40	8,18
Viscosité à 98,9 °C, cSt	11,40	14,20	2,36
Indice de viscosité ..	145+	142	118
Point d'écoulement, °C	— 54	— 54	<— 60
Grade SAE	10-W-30	10-W-40	—

Ainsi apparaît nettement l'amélioration de l'indice de viscosité; l'obtention des grades SAE 10-W-30 et 10-W-40 est possible.

Exemple 6. — On a pris une huile synthétique constituée par du sébaçate de bis - 2 - éthyl - hexyl; on lui a ajouté le copolymère indiqué à l'exemple 1. On a obtenu les résultats suivants :

Poids d'huile, %	100	0	36	26
Poids Bright Stock Solvent, %	0	100	64	74
Viscosité à 37,8 °C, cSt	12,61	524	90,7	139,6
Viscosité à 98,9 °C, cSt	3,32	32,3	11,65	15,1
Indice de viscosité	154	98	121	114
Point d'écoulement, °C	<— 60	— 12	— 21	— 18
Grade SAE	5 W	—	20-W-30	SAE 40

L'épaississement par l'huile visqueuse fait donc tomber rapidement l'indice de viscosité de la composition et, dans le meilleur cas, on ne peut en définitive obtenir que le grade SAE 20-W-30.

On a déterminé la stabilité au cisaillement de la composition comportant 69 % d'huile et 31 % de copolymère, dans un injecteur Bosch

A titre comparatif, on a mélangé la même huile avec du Bright Stock Solvent qui est l'huile minérale présentant le meilleur indice de viscosité relativement à sa viscosité.

On a obtenu les résultats suivants :

type KD 45 SA 53/1 dans des conditions très sévères :

Température de l'huile : 70 °C;
Pression entrée injecteur : 250 bars;
Pression sortie injecteur : 1 bar;
50 cycles par heure.

On a obtenu les résultats suivants :

Durée de l'essai, h	0	5	10	20	40	50	60
Viscosité de l'huile :							
— à 37,8 °C, cSt	92,80	92,72	92,52	92,47	92,41	92,34	92,07
— à 98,9 °C, cSt	15,82	15,81	15,69	15,66	15,64	15,61	15,57
Indice de viscosité	145	145	145	144	144	144	144
Indice d'acide	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,29	0,29
Grade de l'huile SAE	10-W-40	10-W-40	10-W-40	10-W-40	10-W-40	10-W-40	10-W-40

Les compositions sébaçate de bis - 2 - éthyl - hexyl et copolymère selon l'invention ont donc une stabilité au cisaillement parfaite.

Quant à la stabilité à l'oxydation, elle résulte d'une part de la stabilité bien connue des huiles de base de type ester et de la stabilité du copolymère démontrée par l'exemple 4.

Exemple 7. — On a pris des mélanges ternaires constitués par de l'adipate de bis - 2 - éthyl - hexyl, une huile minérale D de type 100 Neutral Solvent et le copolymère indi-

qué dans l'exemple 1, selon les pourcentages en poids suivants :

	D	D ₁	D ₂	D ₃
Adipate de bis-2-éthyl-hexyl	0	5	15	25
Huile minérale D	100	75	65	55
Copolymère	0	20	20	20

On a mesuré la viscosité à $-17,8^{\circ}\text{C}$ au Cold Cranking Simulator; cette méthode doit être prochainement une méthode ASTM sous la désignation DXXXX-67T; elle fournit un procédé de laboratoire pour déterminer la viscosité apparente d'une huile moteur à $-17,8^{\circ}\text{C}$ sous

un taux de cisaillement élevé. Les mesures ont été effectuées avec l'appareil modèle CCS1 vendu par la Société Cannon Instrument Co., Philadelphie, U.S.A.

On a obtenu les résultats suivants :

	D	D ₁	D ₂	D ₃
Viscosité à $-17,8^{\circ}\text{C}$, poises	—	32,0	22,5	13,0
Viscosité à $98,9^{\circ}\text{C}$, cSt	4,12	17,7	16,0	12,7
Point d'écoulement, $^{\circ}\text{C}$	-12	-39	-39	-45
Grade SAE	—	20-W-50	10-W-40	10-W-30

On remarquera les points d'écoulement exceptionnellement bas des mélanges ternaires.

Exemple 8. — On peut de même préparer des huiles pour boîtes et ponts ayant une viscosité qui varie peu en fonction de la température, telles que les mélanges E₁ et E₂ composés d'une huile minérale G, type 150 Neutral, et de copolymère, selon les pourcentages suivants :

	G	E ₁	E ₂
Huile minérale G	100	50	33
Copolymère	0	50	67

Ces mélanges ont les caractéristiques suivantes :

	G	E ₁	E ₂
Viscosité à $98,9^{\circ}\text{C}$, cSt	5,37	25,0	50
Viscosité à $-17,8^{\circ}\text{C}$, (extrapolée), cSt	—	21 000	—
Indice de viscosité	105	120	120
Point d'écoulement, $^{\circ}\text{C}$	-9	-12	-12
Grade SAE	—	80/140	250

On remarquera l'obtention du grade SAE 80/140.

La présente invention a été décrite à titre explicatif et nullement limitatif. Il pourra lui être apporté toutes modifications utiles sans sortir de son cadre.

RÉSUMÉ

A titre de produits industriels nouveaux les compositions lubrifiantes présentant, entre autres propriétés, de remarquables qualités en ce qui concerne la viscosité, l'indice de viscosité, le point d'écoulement, la stabilité au cisaillement,

à la chaleur et à l'oxydation, compositions caractérisées par les points suivants pris isolément ou en combinaisons :

1° Elles sont constituées, d'une part, avec des copolymères éthylène - propylène huileux et, d'autre part, avec des huiles minérales et/ou des huiles synthétiques du type ester;

2° Le copolymère est la fraction distillant au-dessus de 450°C (température ramenée à la normale) des produits huileux obtenus par copolymérisation de l'éthylène et du propylène dont le rapport molaire est compris entre 6/4 et 3/7, en présence de catalyseurs constitués par des composés organométalliques — en particulier par du tétrachlorure de titane et un trialkyl - aluminium dans un rapport molaire compris entre 1 et 10 — dans un solvant tel

que le rapport pondéral — polymère total dissous soit compris entre 10/7 et 1/3, la copolymérisation s'effectuant en atmosphère inerte, sous pression atmosphérique ou plus élevée, à une température comprise entre -40°C et $+80^{\circ}\text{C}$ et étant suivie de l'élimination du catalyseur et du solvant, d'un filtrage et d'une hydrogénation sur nickel du copolymère;

3° Les huiles synthétiques du type ester sont des adipates ou des sébacates de bis - 2 - éthyl - hexyle ou de l'azélate de di - 2 - éthyl - hexyle ou de di - décyle ou de di - nonyle, ainsi que des esters de pentaérythritol;

4° Les compositions contiennent de 1 à 70 % en poids de copolymère éthylène - propylène huileux.

Société dite :

ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

Par procuration :

SIMONNOT, RINUY, SIMONNOT, SANTARELLI

Esso Research and Engineering Company



